

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
 DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 12 o - 19/01

Offenlegungsschrift 1468 445

Aktenzeichen: P 14 68 445.8 (O 10250)

Anmeldetag: 10. Juli 1964

Offenlegungstag: 27. Februar 1969

Ausstellungsriorität: —

Unionspriorität

Datum: 29. Juli 1963

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 298314

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Olin Mathieson Chemical Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Jung, Dr. E.; Vossius, Dr. V.; Patentanwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Denton, William I., Cheshire; Hammond, Philip D., North Haven; Wood, Judson A., North Haven; Conn. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 30. 3. 1968

DT 1468 445

€ 2.69 909 809/554

14/12

BEST AVAILABLE COPY

Patentanwalt
Dr. W. Kühl
Hamburg 36, Esplanade 36a

1468445

10. Juli 1964

Olin Mathieson
Chemical Corporation

Beschreibung

OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION
460 Park Avenue, New York, N.Y., V.St.A.

Verfahren zur Herstellung von Iso-
cyanaten

Für diese Anmeldung wird die Priorität vom 29. Juli 1963
aus der amerikanischen Patentanmeldung Serial Nr. 298 314
in Anspruch genommen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren
zur Herstellung von organischen Isocyanaten und insbesondere

ein Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit organischen primären Aminen.

Es sind viele Methoden zur Bildung von organischen Isocyanaten durch Umsetzung von Phosgen mit Amin beschrieben. Bei einem beschriebenen Verfahren wird Phosgen mit einem entsprechenden primären Amin in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei einer Temperatur von etwa -20°C bis etwa 60°C unter Bildung eines Reaktionszwischenprodukts umgesetzt, das seinerseits mit einer zusätzlichen Menge Phosgen bei einer Temperatur von etwa 80 bis 320°C zur Bildung des entsprechenden Isocyanats behandelt wird. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit einem inertem Gas, wie Stickstoff, Methan und dgl., behandelt, um nichtumgesetztes Phosgen und während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoff zu entfernen, wonach das entgaste Produkt zur Abtrennung des Lösungsmittels von dem erzeugten Isocyanat destilliert wird.

Gemäß einer Abänderung des obigen Verfahrens werden Mono- und Polyisocyanate hergestellt, indem das Dihydrochlorid des primären Amins gebildet wird, dieses Salz in einem inerten organischen Lösungsmittel aufgeschlämmt wird und die Aufschämmung dann mit Phosgen zur Überführung in eine rohe Lösung des entsprechenden Isocyanats behandelt wird, aus der das gebildete Isocyanat nach üblichen Methoden gewonnen werden kann. Gemäß einer noch anderen Methode wurde vorgeschlagen, aromatische

Isocyanate durch Umsetzung von Phosgen mit einem aromatischen primären Amin in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittel und in Gegenwart einer kleinen Menge Bortrifluorid oder eines Bortrifluoridkomplexes herzustellen. Die meisten bekannten Verfahren zur Herstellung von aromatischen Isocyanaten sind diskontinuierliche Verfahren, doch ist auch eine Reihe kontinuierlicher Verfahren beschrieben worden. Bei einem von diesen wird die Reaktion in einem Autoklaven unter dem autogenen Druck durchgeführt, wobei anschliessend die Gase nach Beendigung der Reaktion abgelassen werden und die Lösung des Isocyanats in dem organischen Lösungsmittel destilliert wird. Bei einem kürzlich beschriebenen Verfahren werden die Gase (Überschüssiges Phosgen und während der Reaktion gebildeter Chlorwasserstoff) im Masse des Fortschreitens der Reaktion abgelassen, doch wird in dem Autoklaven noch ein verhältnismässig hoher Druck aufrecht erhalten. Gemäss dem in der US-Patentschrift 2 875 226 beschriebenen Verfahren werden Isocyanate durch Umsetzung von Phosgen und einem Amin erzeugt, wobei als Lösungsmittel für die Reaktion Äther oder Polyäther von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise Äthylenglykoldiäthyläther, Diäthylenglykoldiäthyläther und dgl., verwendet werden; in der Patentschrift ist angegeben, dass hohe Ausbeuten an reinen Isocyanaten in verhältnismässig kurzer Zeit erhalten werden. Zahlreiche andere für die Durchführung der Reaktion zwischen Aminen und Phosgen brauchbare Lösungsmittel sind bekannt.

Die bekannten Verfahren besitzen zahlreiche Nachteile. Werden niedrige Temperaturen bei der Durchführung der anfänglichen Phosgenierung angewendet, so stellt die Freisetzung grosser Mengen Phosgen während der Erhöhung der Temperatur auf die Endphosgenierungstemperatur ein schwierig zu handhabendes Problem dar, das weiter durch die hohe Toxicität des Phosgens erschwert wird. Niedertemperaturverfahren sind auch mit einem anderen Nachteil behaftet, nämlich dass die Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismässig gering ist, was zu langdauernden Zyklen führt. In den Zweistufenverfahren kann das Produkt und das in der ersten Stufe als Zwischenprodukt gebildete Carbamylchlorid mit etwas Ausgangsamin unter Bildung von substituierten Harnstoffen und Polyharnstoffen oder anderen unerwünschten Produkten reagieren, wodurch die Ausbeute an Isocyanatprodukt herabgesetzt wird. Eine Reihe der bereits beschriebenen Methoden hat zwar beträchtlichen technischen Erfolg erzielt, doch besitzen alle diese Methoden den Nachteil, dass übermässige Menge an Polymeren und anderen unerwünschten Nebenprodukten gebildet werden, die die Ausbeute des Isocyanatprodukts erheblich vermindern.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten, bei welchem die Reaktion in einer kurzen Zeit vollständig ist, und das zu hohen Ausbeuten des Isocyanatprodukts in hoher Reinheit führt. Es wurde gefunden, dass organische Isocyanate herge-

stellt werden können, indem flüssiges Phosgen und eine Lösung eines organischen primären Amins in ein Reaktionsgefäß kontinuierlich eingeführt und unter Mischen unter überatmosphärischem Druck Amin und Phosgen kontinuierlich unter Bildung von Isocyanat umgesetzt werden. Eine Lösung des gebildeten Isocyanats in einem inerten organischen Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen Phosgen und dem während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoff wird kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß abgezogen, und das Isocyanat wird aus dem Abflussstrom gewonnen.

Bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens wird eine Lösung des organischen Amins in einem inerten organischen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur kontinuierlich in ein Reaktionsgefäß eingeführt, das unter überatmosphärischem Druck gehalten wird und mit einer wirksamen Vorrichtung zum Bewegen ausgestattet ist. Vorteilhafterweise kann ein Teil des in das Reaktionsgefäß eingeführten Lösungsmittels Kreislauflösungsmittel sein, d.h. Lösungsmittel, das aus dem Isocyanat-Lösungsmittel-Strom, der kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß abgezogen wird, wiedergewonnen ist. Da dieses Kreislauflösungsmittel stets kleine Mengen des Isocyanats und andere Materialien enthält, die bekanntlich rasch mit dem Amin reagieren, wird das Kreislauflösungsmittel vorzugsweise zu dem durch Auflösen des Amins in sehr reinem inertem organischen Lösungsmittel hergestellten Aminstrom gerade vor Eintritt des Aminstroms

in das Reaktionsgefäß zugegeben. Auf erhöhte Temperatur erhitztes flüssiges Phosgen wird kontinuierlich durch einen Verteiler in das Reaktionsgefäß eingeführt, wobei die Austrittsgeschwindigkeit des Phosgens aus dem Verteiler im Hinblick auf optimales Mischen gewählt wird.

Die Temperatursteuerung der Reaktionsmedien wird zweckmässigerweise bei dem erfindungsgemässen Verfahren durch Steuerung der Eintrittstemperatur der Phosgen- und Lösungsmittel-Amin-Ströme erzielt. Es ist von besonderer Bedeutung, dass die Temperatur des Phosgenstroms eine solche ist, dass keine Verdampfung oder Vergasung des Phosgens vor Eintritt in die intensive Mischzone in dem Reaktionsgefäß stattfindet. Die Reaktion des Amins mit Phosgen ist exotherm, während das Verdampfen des Chlorwasserstoffs und des Phosgens endotherme Prozesse sind. Durch Regulierung des Reaktordrucks kann der Grad des Verdampfens so gesteuert werden, dass eine Zufuhr von Wärme oder Entfernung von Wärme durch den Mantel des Reaktionsgefäßes nicht nötig ist. Mit dem erfindungsgemässen neuen Verfahren ist es daher möglich, die wirksamsten Arten von Wärmeaustausch der Beschickungsströme auszunutzen, und das Erfordernis nach inneren Wärmeübertragungsschlangen in dem Reaktionsgefäß wird ausgeschaltet.

Das bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendete, zum Bewegen eingerichtete Reaktionsgefäß gehört vorzugsweise

7

der mit Prallblechen versehenen Art an und ist in seinen Größenabmessungen so, dass eine Verweilzeit von etwa 2 bis 20 Minuten oder mehr, bezogen auf den Strom der gesamten flüssigen Beschickung in das Reaktionsgefäß, erhalten wird. Vorzugsweise wird das Reaktionsgefäß als vollständig mit Flüssigkeit gefüllte Einheit betrieben; der Betrieb in dieser Weise hat viele Vorteile, zu denen die folgenden gehören:

(1) Der während der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff wird sofort aus dem Reaktionsgefäß entfernt und hat daher sehr wenig Gelegenheit, mit dem Amin in der Beschickung unter Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu reagieren, und (2) schwierige Steuerprobleme, die mit der Steuerung des Niveaus eines Gemisches von Gasen und Flüssigkeiten verbunden sind, werden ausgeschaltet. Die Bewegung in dem Reaktionsgefäß erfolgt mittels eines Rührers, Kreiselmischers oder irgendeiner anderen geeigneten Vorrichtung. Es ist erforderlich, einen hohen Grad des Mischens in dem Reaktionsgefäß aufrecht zu erhalten, um zwischen dem Amin und dem Phosgen so rasch als möglich einen Kontakt herzustellen und lokale Überschüsse des Amins auf ein Minimum herabzusetzen. Das in dem inerten organischen Lösungsmittel gelöste organische Amin wird vorzugsweise in das Reaktionsgefäß an der Stelle der höchsten Scherkraft eingeführt, so dass ein inniges Mischen gewährleistet ist. Vorzugsweise wird das flüssige Phosgen durch einen Verteiler an einer solchen Stelle eingeführt, dass es sofort in den Strom von organischem Amin und Lösungsmittel durch die Kreiselpumpen- oder Rühr-

vorrichtung gespült wird. Die Reaktion, die in der Nähe des Mischers stattfindet, ist praktisch augenblicklich.

Aus dem Reaktionsgefäß wird kontinuierlich ein Abflusstrom abgezogen, der eine Isocyanatlösung in einem inerten Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen Phosgen und dem während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoff enthält. Aus diesem Abflusstrom kann das erzeugte Isocyanat bequem gewonnen werden. So kann der Abfluss aus dem Reaktor beispielsweise unter Druck in eine Zone niedrigeren Drucks geführt werden, in der der in der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff und das überschüssige Phosgen als Gase entfernt werden, wonach das Isocyanat aus dem organischen Lösungsmittel durch Destillation isoliert werden kann. Alternativ kann der Abfluss aus dem Reaktionsgefäß in einen Reaktionsphasenseparator geführt werden, der bei der gleichen Temperatur und dem gleichen Druck wie das Reaktionsgefäß betrieben wird und aus dem der Chlorwasserstoff und der grösste Teil des überschüssigen Phosgens oben entfernt werden können, wobei aus dem den Separator verlassenden flüssigen Strom das erzeugte Isocyanat durch Destillation gewonnen werden kann.

Obgleich eines der mit der Herstellung von Isocyanaten aus organischen Aminen und Phosgen auftretenden Probleme die Bildung von Harnstoffen, Polymerisaten und Teeren ist, die alle

die Ausbeute herabsetzen, wurde gefunden, dass bei dem erfindungsgemässen Verfahren hohe Ausbeuten an Produkt hoher Qualität in stets gleichmässiger Weise erzielt werden können. Bei den erfindungsgemässen neuen Verfahren wird praktisch keine Reaktion des Amins mit dem erzeugten Isocyanat festgestellt, und das Amin und das Phosgen reagieren bevorzugt unter Bildung des entsprechenden Isocyanats.

Zu den wichtigen Vorteilen des erfindungsgemässen neuen kontinuierlichen Verfahrens gehören die Vorteile, dass flüssiges Phosgen ohne Verdünnung durch irgendein Lösungsmittel verwendet wird, was gewährleistet, dass eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden ist, und gleichzeitig, wie gefunden wurde, unter diesen Bedingungen die Bildung unerwünschter Nebenprodukte vermieden wird. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die gebildete Isocyanat-Lösungsmittel-Lösung nach Entfernung aus dem Reaktionsgefäß nach weiterer Aufarbeitung nach an sich bekannten Methoden ein Isocyanatprodukt hoher Reinheit liefert. Hinsichtlich der Verwendung von flüssigem Phosgen besteht ein weiterer wichtiger Vorteil darin, dass weniger Lösungsmittel während des Verfahrens im Umlauf gehalten und aus dem Abfluss des Reaktionsgefäßes gewonnen werden muss. Durch die Verwendung von flüssigem Phosgen statt von mit einem Lösungsmittel verdünntem Phosgen als Beschickung für das Reaktionsgefäß wird das Erfordernis eines gesonderten Herstellungssystems für die Phosgen-Lösungsmittel-Beschickung

ausgeschaltet. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass das Isocyanat in hoher Ausbeute in einer Einstufenreaktion in einem einzigen Reaktionsgefäß gebildet wird.

Die Reaktionstemperatur kann in weitem Massen variiert werden. Im allgemeinen liegt sie im Bereich von etwa 110 bis etwa 195°C und vorzugsweise im Bereich von etwa 120 bis 175°C. Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren angewendete Temperatur liegt über der Zersetzungstemperatur des als Zwischenprodukt durch die Reaktion des Phosgens mit Amin gebildeten Carbamylchlorids. Der Druck in dem Reaktionsgefäß kann von etwa 3,5 atü bis etwa 21 atü oder darüber (50 psig bis 300 psig) schwanken, wobei der bevorzugte Druck im Bereich von etwa 5,2 bis etwa 10,5 atü (75 bis 150 psig) liegt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist es wesentlich, dass ein merklicher stöchiometrischer Überschuss an Phosgen verwendet wird, um hohe Ausbeuten an Isocyanatprodukt zu erhalten. Das Molverhältnis von Phosgen zu Amin ist ein solches, dass zumindest ein 75 %iger stöchiometrischer Überschuss an Phosgen in das Reaktionsgefäß eingeführt wird. Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens werden 1,75 bis etwa 10 Mol Phosgen je NH₂-Gruppe des primären organischen Amins verwendet, wobei der bevorzugte stöchiometrische

Überschuss an Phosgen von etwa 2,5 bis etwa 4,0 Mol Phosgen je NH₂-Gruppe beträgt. Die Konzentration des organischen Amins in dem Lösungsmittel ist sehr wichtig und sollte so gewählt werden, dass sie zwischen etwa 5 und etwa 25 Gew.-% und vorzugsweise zwischen etwa 5 und etwa 15 Gew.-% beträgt.

Ein weiter Bereich von Lösungsmitteln kann bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden, und es kann tatsächlich jedes beliebige inerte organische Lösungsmittel, in welchem Phosgen und das Amin unter den angewendeten Drucken verhältnismässig löslich sind, verwendet werden. Zu brauchbaren Lösungsmitteln gehören Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol, Tetrahydronaphthalin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlortoluole, Trichlorbenzole, Cyclohexan, Kerosin, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorathylen, Diphenyl und dgl..

Jedes beliebige der üblicherweise durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen hergestellten Isocyanate kann bequem nach den erfindungsgemässen neuen Verfahren hergestellt werden. Aliphatische, cycloaliphatische, Alkaryl-, Aralkyl-, Aryl-Mono-, Di- und Polyisocyanate und dgl. lassen sich nach diesem neuen Verfahren leicht herstellen, das besonders für die Herstellung von aromatischen Isocyanaten geeignet ist.

Zu geeigneten Aminen zur Verwendung in dem erfindungsgemässen

Verfahren gehören Anilin, 2,4-Tolyldiamin, 2,6-Tolyldiamin, 2,4,6-Tolylentriamin, Toluidin, Benzidin, Naphthylamine, Hexylamin, Octylamin, Dodecylamin, Octadecylamin, Tetramethylendiamin, Octamethylendiamin, Cyclohexylamin, Phenyläthylamin, Phenylhexylamin, Naphthyldodecylamin, Methylen-bis-(4-phenylamin), 1,5-Naphthylendiamin, Chloranilin, Chlorhexylamin und dgl.. Gemische von Aminen können ebenfalls verwendet werden, beispielsweise ein Gemisch von 2,4-Tolyldiamin und 2,6-Tolyldiamin.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

Tolyldiamin (ein Gemisch mit einem Gehalt von etwa 75 Gew.-% 2,4-Tolyldiamin, etwa 19 Gew.-% 2,6-Tolyldiamin und etwa 3 % anderen Diaminisomeren und 3 % Tolyldiaminrückständen) wurde bei einer Temperatur von 100°C in Monochlorbenzol, das 20 Teile je Million Feuchtigkeit enthielt, unter Bildung einer 20 Gew.-%igen Lösung gelöst und dann durch einen bei 140°C gehaltenen Wärmeaustauscher geleitet. Die so hergestellte Tolyldiaminlösung wurde auf eine Konzentration von 9,07 Gew.-% Tolyldiamin durch Leitungsmischen mit Kreislaufmonochlorbenzol verdünnt, und die erhaltene Diaminlösung (Temperatur: 96°C) wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 0,216 kg (0,477 pounds) je Minute während 4 Stunden in ein geschlossenes Reaktions-

gefäß durch eine Beschickungsleitung gepumpt, die am Rand eines 6-schaufeligen Turbinenmischers, der bei einer Geschwindigkeit von 1400 Upm betrieben wurde, mündete. Flüssiges Phosgen wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,156 kg (0,345 pounds) je Stunde durch einen bei 65°C gehaltenen Wärmeaustauscher gepumpt, in welchem das Phosgen auf 36°C erhitzt wurde, und dann kontinuierlich in das Reaktionsgefäß durch ein Beschickungsrohr geführt, das unmittelbar unterhalb des Mittelpunkts des 6-schaufeligen Mischers endete. Das Reaktionsgefäß wurde kontinuierlich als vollständig gefüllte Einheit bei einer Temperatur von 141°C und einem Druck von 5,3 atü (76 psig) für eine Zeitspanne von 4,0 Stunden betrieben. Der flüssige und gasförmige Materialien, einschliesslich dem erzeugten Tolyldiisocyanat, enthaltende Reaktionsstrom wurde kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß abgezogen und in einen Separator geführt, der bei dem gleichen Druck wie das Reaktionsgefäß und bei einer Temperatur von 139°C betrieben wurde. Die Gasphase wurde aus dem Separator oben abgeführt, während die den ersten Separator verlassende flüssige Phase zu einem zweiten Separator geleitet wurde, der bei einer Temperatur von 138°C und einem Druck von 0,7 atü (10 psig) gehalten wurde. Aus dem zweiten Separator wurden oben Phosgen und Chlorwasserstoff abgetrennt, während die das Tolyldiisocyanat, Monochlorbenzol und kleine Mengen Phosgen und Chlorwasserstoff enthaltende flüssige Phase zu einer gesonderten Reinigungskolonne geführt wurde. Das zurück-

gebliebene Phosgen und der zurückgebliebene Chlorwasserstoff wurden oben an der Reinigungskolonne entfernt, die bei Atmosphärendruck betrieben wurde, und das Isocyanatprodukt und Monochlorbenzol wurden als flüssiger Bodenstrom entfernt. Die Ausbeute an Tolylen-diisocyanat, bestimmt durch Analyse der zurückgebliebenen Flüssigkeit, betrug 95,8 % der Theorie, bezogen auf die in das Reaktionsgefäß eingeführte Menge an 2,4- und 2,6-Tolyldiamin. Das Tolylen-diisocyanat in dem flüssigen Bodenstrom, der aus der Reinigungskolonne entfernt wird, kann in jeder beliebigen geeigneten Weise, beispielsweise durch Destillation, gewonnen werden.

Beispiele 2 bis 12

Eine Reihe weiterer Versuche wurden in der gleichen Weise und mit der gleichen Apparatur, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurde, durchgeführt. Die experimentellen Einzelheiten bezüglich dieser Beispiele sind in der nachfolgenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

	1468445											
Beispiel	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Versuchszeit, Stunden	2,0	2,0	1,8	2,0	2,0	7,5	6,3	7,3	13,8	2,0		
Beschickungsgeschwindigkeit von flüssigem Phosgen (COCl_2), kg/min (1b/min)	0,253	0,200	0,191	0,187	0,324	0,303	0,238	0,236	0,184	0,158	0,177	
Beschickungsgeschwindigkeit von Tolyendiamin (TDA), kg/min (1b/min)	0,0372	0,042	0,0367	0,033	0,075	0,097	0,046	0,047	0,048	0,021	0,024	
Beschickungsgeschwindigkeit von Monochlorbenzol (MCB) (eingefürt mit TDA) kg/min (1b/min)	0,403	0,466	0,416	0,422	0,789	0,823	0,426	0,436	0,462	0,210	0,221	
Durchschnittliche Verweilzeit, min	5,2	5,1	5,6	5,6	3,1	3,0	5,1	5,1	5,2	9,3	8,6	
Füllgeschwindigkeit, Upm	1440	1470	1550	1470	1500	1420	1200	1300	1380	1120	1080	
TDA-Konzentration in der Reaktorbeschickung, gew.-%	5,4	5,9	5,7	5,1	6,3	7,9	6,4	6,6	7,1	5,4	5,6	
TDA-Beschickungskonzentration, gew.-%	8,44	8,21	8,07	7,13	8,70	10,5	9,67	9,78	9,62	9,1	9,6	
Molverhältnis COCl_2/TDA	8,4	5,9	6,5	7,2	5,3	3,9	6,4	6,2	4,8	9,4	9,3	
Druck, atm (psig)												
Reaktor, 1. Separator	5,3	5,3	5,3	5,4	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	8,8	8,8	
2. Separator	0,8	0,8	1,12	0,98	1,05	0,98	1,05	0,7	0,63	1,4	1,2	

Tabelle I (Fortsetzung)

<u>Beispiel</u>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatur, °C											
TDA-Beschickung	80	78	98	81	71	77	102	99	115	110	136
COCl ₂ -Beschickung	44	47	34	47	41	43	37	38	37	80	60
Reaktor	140	142	141	144	138	139	140	140	140	148	138
1. Separator	140	142	130	142	140	140	140	126	136	130	133
2. Separator	136	145	126	144	136	138	140	123	138	120	128
Ausbeute an Tolylen-disocyanat (bezogen auf Gesamtmenge an 2,4- und 2,6-TDA-Beschickung in den Reaktor)	94,8	96,7	91,9	91,0	100,4	90,0	92,0	91,0	92,0	90,7	93,5

Beispiel 13

In der beigefügten Fig. A ist die Anordnung der verwendeten Vorrichtung gezeigt. 1 in Fig. A bezeichnet einen bei einer Temperatur von 105 gehaltenen Lagerungstank für Monochlorbenzol-Lösungsmittel, aus dem 3781 kg (8336 lbs) Monochlorbenzol je Stunde mit einem Gehalt einer Spur von Wasser durch Leitung 2 abgeführt wird. Zu den aus dem Lagerbehälter 1 durch Leitung 2 abgeführten Monochlorbenzol werden durch Leitung 4 die folgenden Materialien mit den folgenden Strömungsgeschwindigkeiten in kg/Stunden (pounds per hour) aus dem Tolylandiamin-Lagerbehälter 3 zugeführt: Tolylandiamin (ein Gemisch mit einem Gehalt von 77,5 Gew.-% 2,4-Tolylandiamin, etwa 19,5 Gew.-% 2,6-Tolylen-diamin und etwa 3 Gew.-% anderen Diaminisomeren) 945 (2084); Wasser 3,18 (7); andere Tolylandiaminisomere 27 (60); Tolylen-diaminrückstand 30 (66). Durch die Leitung 5 fliesst somit ein Strom von Reaktionskomponenten, der die folgenden Materialien mit den folgenden Strömungsgeschwindigkeiten in kg (pounds) je Stunde enthält: Tolylandiamin 972 (2144); Wasser 3,18 (7); Tolylandiaminrückstand 30 (66); und Monochlorbenzol 3781 (8336). Der durch Leitung 5 fliessende Strom von Reaktionskomponenten (Temperatur: 105°C) wird durch den Lösungsmittelerhitzer 6 geführt, worin er auf eine Temperatur von 145°C erhitzt wird. Dann wird er durch Leitung 7 in eine Mischdüse 8 geführt. Aus dem Lagerbehälter 9 für unreines Lösungsmittel wird durch Leitung 10 eine Menge von 4681 kg (10 319 lbs) Monochlorbenzol

Je Stunde [Temperatur: 75°C (167°F)] abgezogen, die durch den Lösungsmittelerhitzer 11 und Leitung 12 zu der Mischdüse 8 geführt werden. Die Temperatur des in Leitung 12 fliessenden Stroms beträgt 190°C. Aus der Mischdüse 8 werden die in diese Düse durch die Leitungen 12 und 7 eintretenden vereinigten Ströme in das Reaktionsgefäß 13 geführt, das bei einer Temperatur von 135°C und einem Druck von 8,8 atü (125 psig) gehalten wird. Aus dem Lagerungsbehälter 14 für Phosgen wird das folgende Gemisch abgezogen und durch Leitung 15, das Filter 16, Leitung 17, die Heizung 18 und Leitung 19 in das Reaktionsgefäß 13 eingeführt, wobei dieses Gemisch mit den folgenden Geschwindigkeiten in kg (pounds) je Stunde strömt: Phosgen 6124 (13 501); Monochlorbenzol 46,3 (102); Chlor 1,36 (3); Chlorwasserstoff 1,36 (3); Phosgenrückstand 12,7 (28). Die Temperatur des Stroms von flüssigem Phosgen, der durch Leitung 19 in das Reaktionsgefäß 13 fliesst, beträgt 80°C. Aus dem Reaktionsgefäß 13 werden die folgenden Materialien abgezogen und durch Leitung 21 in den Reaktionsphasenseparator 22 geführt, wobei die Materialien mit den folgenden Geschwindigkeiten in kg (pounds) je Stunde strömen: Phosgen 4571 (10 078); Monochlorbenzol 8508 (18 757); Tolylen-diisocyanat 1226 (2702); Chlorwasserstoff 1147 (2529); Tolylen-diisocyanatrückstand 158 (349); Tolylen-diaminrückstand 30 (66); Phosgenrückstand 12,7 (28). Aus dem Reaktionsphasenseparator 22 werden durch die obere Leitung 23 die folgenden Materialien oben abgezogen, die mit den folgenden Geschwindigkeiten in kg (pounds) je Stunde strömen: Phosgen 3142 (6926); Monochlorbenzol 878 (1935); Tolylen-diisocyanat 2,3 (5); HCl 1067 (2353). Durch Leitung 24 werden vom Re-

aktionsphasenseparator 22 die folgenden Materialien abgezogen, die mit den folgenden Geschwindigkeiten in kg (pounds) je Stunde strömen: Phosgen 1430 (3152), Monochlorbenzol 7630 (16 822); Tolylendiisocyanat 1223 (2697), Chlorwasserstoff 80 (176); Tolylendiisocyanatrückstand 158 (349), Tolylendiaminrückstand 30 (66); Phosgenrückstand 12,7 (28). Das Tolylendiisocyanat, das eine Ausbeute von 90,7 %, bezogen auf die in das Reaktionsgefäß eingeführte Gesamtmenge an 2,4- und 2,6-Tolylendiamin, darstellt und in dem Strom 24, der aus dem Separator 22 abströmt enthalten ist, kann in jeder beliebigen geeigneten Weise, beispielsweise durch Destillation, gewonnen werden.

Beispiel 14

Methylen-bis-(4-phenylamin) wird bei einer Temperatur von 110°C in Monochlorbenzol, das 20 Teile je Million Feuchtigkeit enthält, unter Bildung einer Lösung gelöst, die 12,9 Gew.-% Methylen-bis-(4-phenylamin) enthält, und die so gebildete Lösung wird dann durch einen bei 140°C gehaltenen Wärmeaustauscher geführt. Die erhitzte Aminlösung wird kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 463 kg (1021 pounds) je Minute während 3 Stunden in ein verschlossenes Reaktionsgefäß durch eine Beschickungsleitung eingeführt, die am Rand eines bei einer Geschwindigkeit von 1400 UpM [die Randgeschwindigkeit beträgt 274 m (900 feet) je Minute] betriebenen 6-blättrigen Turbinenmischvorrichtung mündet. Das flüssige Phosgen wird mit einer Geschwindigkeit von 0,253 kg (0,558 pounds) je Minute durch einen bei 65°C gehaltenen Wärmeaustauscher gepumpt, in welchem das Phosgen auf 44°C erhitzt wird, und dann kontinuierlich in das Reaktions-

gefäß durch ein Beschickungsrohr geführt, das unmittelbar unterhalb des Mittelpunkts der 6-schaufeligen Mischvorrichtung endet. Das Reaktionsgefäß wird als vollständig gefüllte Einheit bei einer Temperatur von 140°C und einem Druck von 5,3 atü (75 psig) 3,0 Stunden betrieben. Ein Reaktionsstrom, der flüssige und gasförmige Materialien, einschliesslich dem erzeugten Methylen-bis-(4-phenylisocyanat), enthält, wird kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß abgeführt und in einen Separator geleitet, der bei dem gleichen Druck wie das Reaktionsgefäß und bei einer Temperatur von 140°C betrieben wird. Die Gasphase wird oben aus dem Separator entfernt. Die den ersten Separator verlassende flüssige Phase wird zu einem zweiten Separator geführt, der bei einer Temperatur von 136°C und einem Druck von 0,84 atü (12 psig) gehalten wird, aus welchem oben das Phosgen und der Chlorwasserstoff abgetrennt werden, während die das Methylen-bis-(4-phenylisocyanat), Monochlorbenzol und kleine Mengen Phosgen und Chlorwasserstoff enthaltende flüssige Phase zu einer gesonderten Reinigungskolonne geführt wird. Aus der Reinigungskolonne, die bei atmosphärischem Druck betrieben wird, werden zurückgebliebenes Phosgen und zurückgebliebener Chlorwasserstoff als übergehende Produkte entfernt, während das erzeugte Isocyanat und Monochlorbenzol als flüssiger Bodenstrom entfernt werden. Die Ausbeute an Methylen-bis-(4-phenylisocyanat), bestimmt durch Analyse des Bodenstroms, beträgt etwa 91,0 % der Theorie. Das Methylen-bis-(4-phenylisocyanat)

in dem flüssigen Bodenstrom, der aus der Reinigungskolonne abgezogen wird, kann durch Destillation unter verminderter Druck gewonnen werden.

Wie bereits erwähnt, ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich, dass ein beträchtlicher stöchiometrischer Überschuss an Phosgen verwendet wird, um hohe Ausbeuten an Isocyanatprodukt zu erzielen. Die Wirkung auf die erhaltene Ausbeute, wenn das Molverhältnis von Phosgen zu Tolyldiamin von 3,9 bis 9,2 variiert wird, ist in Fig. B gezeigt. Die angegebenen Daten wurden aus Versuchen erhalten, die in der gleichen Weise wie diejenigen der Beispiele 2 bis 12 durchgeführt wurden. In Fig. B ist der Vorteil des Arbeitens mit Phosgen/Tolyldiamin-Verhältnissen von 5 oder mehr klar gezeigt.

Die Wirkung der Konzentration des Amins in dem Beschickungsstrom auf die Ausbeute an gebildetem Isocyanat ist in zwei Reihen von Versuchen gezeigt, die in der gleichen Weise wie in den zuvor beschriebenen Beispielen 2 bis 12 durchgeführt wurden. In allen Versuchen wurde das Gewichtsverhältnis von Amin zu Monochlorbenzol bei 1:9 gehalten, wobei der Unterschied in den Versuchen in der Methode des Einführens des Lösungsmittels in das Reaktionsgefäß lag. In diesen Versuchen betrug das molare Beschickungsverhältnis von Phosgen zu Tolyldiamin etwa 8:1.

In der ersten Reihe von Versuchen unter den Grundbedingungen (Beispiel A) wurde das gesamte Monochlorbenzol mit dem Tolylen-diamin (unter Erzielung einer 10 Gew.-%igen Tolyldiaminlösung) eingeführt; die durchschnittliche Tolyldiisocyanatausbeute aus zwei Versuchen betrug 94,9 % der Theorie, bezogen auf einge-führte 2,4- und 2,6-Tolyldiaminisomere. Wenn nur die Hälfte des Monochlorbenzols mit dem Tolyldiaminstrom (unter Bildung einer 20 Gew.-%igen Tolyldiaminlösung) eingeführt und der Rest des Monochlorbenzols mit dem flüssigen Phosgen zugeführt wurde (Beispiel B) betrug die durchschnittliche Ausbeute an Tolyldiisocyanat aus 4 Versuchen 89,2 % auf gleicher Basis.

In dem ersten Versuch der 2. Reihe (Beispiel C) betrug die Ausbeute an Tolyldiisocyanat 89,8 % auf gleicher Basis, wenn das gesamte Monochlorbenzol mit der Tolyldiaminbeschickung (unter Bildung einer 10 Gew.-%igen Lösung von Tolyldiamin) eingeführt wurde. Wurde eine Hälfte des Monochlorbenzols mit dem Tolyldiamin (unter Bildung einer 20 Gew.-%igen Lösung von Tolyldiamin) und eine Hälfte in einem gesonderten Strom als reines Lösungsmittel eingeführt (Beispiel D) so betrug die Ausbeute an Tolyldiisocyanat 87,2 % auf gleicher Basis.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren höhere Ausbeuten erzielt werden, wenn das Tolyldiamin mit zumindest 8 bis 9 Teilen Monochlorbenzol vor Einspritzen in das Reaktionsgefäß verdünnt wird.

Olin Mathieson
Chemical Corp.

Patentansprüche

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Isocyanaten durch Umsetzung von Phosgen und einem organischen primären Amin, dadurch gekennzeichnet, dass flüssiges Phosgen und eine Lösung eines organischen primären Amins in einem inerten organischen Lösungsmittel in ein Reaktionsgefäß kontinuierlich eingeführt und darin unter Mischen unter überatmosphärischem Druck bei einer Temperatur zwischen etwa 110 und etwa 195°C kontinuierlich umgesetzt werden, wobei Phosgen und das Amin das entsprechende Isocyanat bilden, aus dem Reaktionsgefäß eine Lösung des Isocyanats in einem inerten organischen Lösungsmittel zusammen mit überschüssigem Phosgen und dem während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoff kontinuierlich abgezogen wird und anschliessend das Isocyanat kontinuierlich gewonnen wird, wobei die verwendete Phosgenmenge zumindest 1,75 Mol je NH₂-Gruppe des Amins beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgefäß bei einem Druck von etwa 3,5 bis 21 atü (50 bis 300 psig) gehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung des organischen primären Amins in einem inerten organischen Lösungsmittel, die in das Reaktionsgefäß eingeführt wird, verwendet wird, die etwa 5 bis 25 Gew.-% des organischen primären Amins enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches primäres Amin ein Diamin verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches primäres Amin ein aromatisches Diamin verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches primäres Amin 2,4-Tolyldiamin verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches primäres Amin ein Gemisch von 2,4-Tolyldiamin und 2,6-Tolyldiamin verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass als organisches primäres Amin Methylen-bis-(4-phenylamin)
verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn-
zeichnet, dass als inertes organisches Lösungsmittel Monochlor-
benzol verwendet wird.

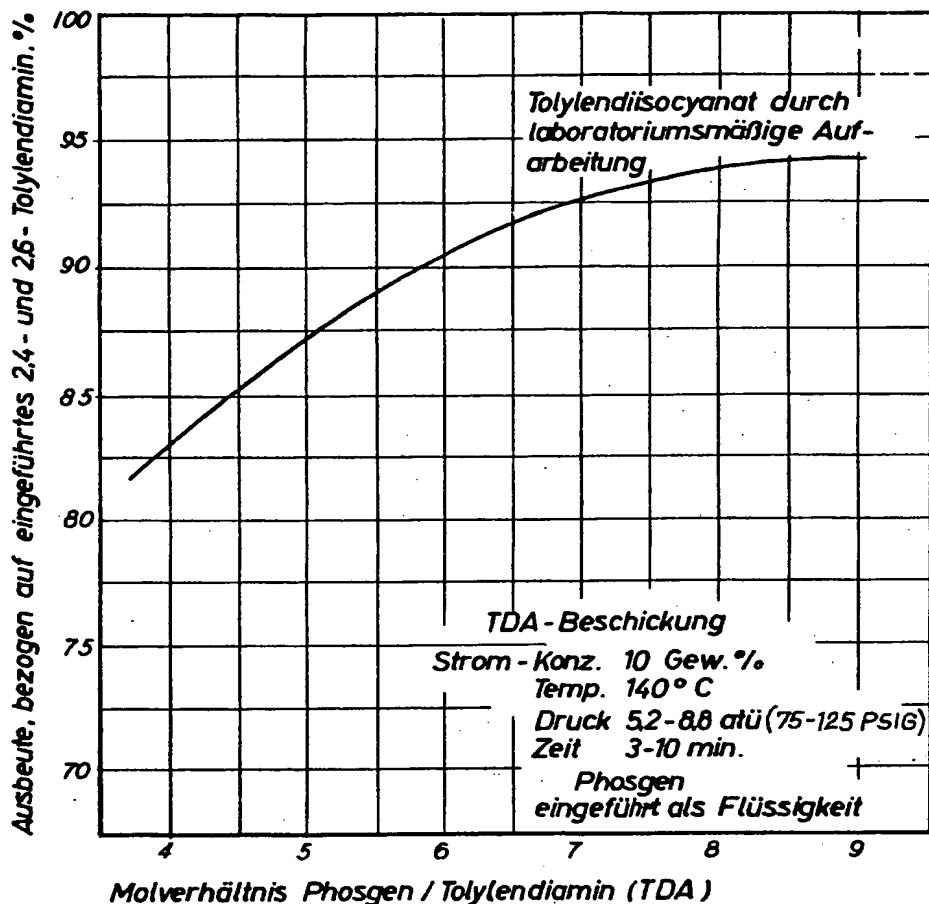
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekenn-
zeichnet, dass das Reaktionsgefäß als eine flüssigkeitsgefüllte
Einheit betrieben wird.

...

26

1468445

*Beziehung von Verhältnis der Reaktionskomponenten
zur Ausbeute*



FIGUR - B

Olin Mathieson Chemical Corporation...
New York...

809809 / 0554

Dr. W. G. COOPER
Patenten-Vertreter

① 10250 IV 8/12-a

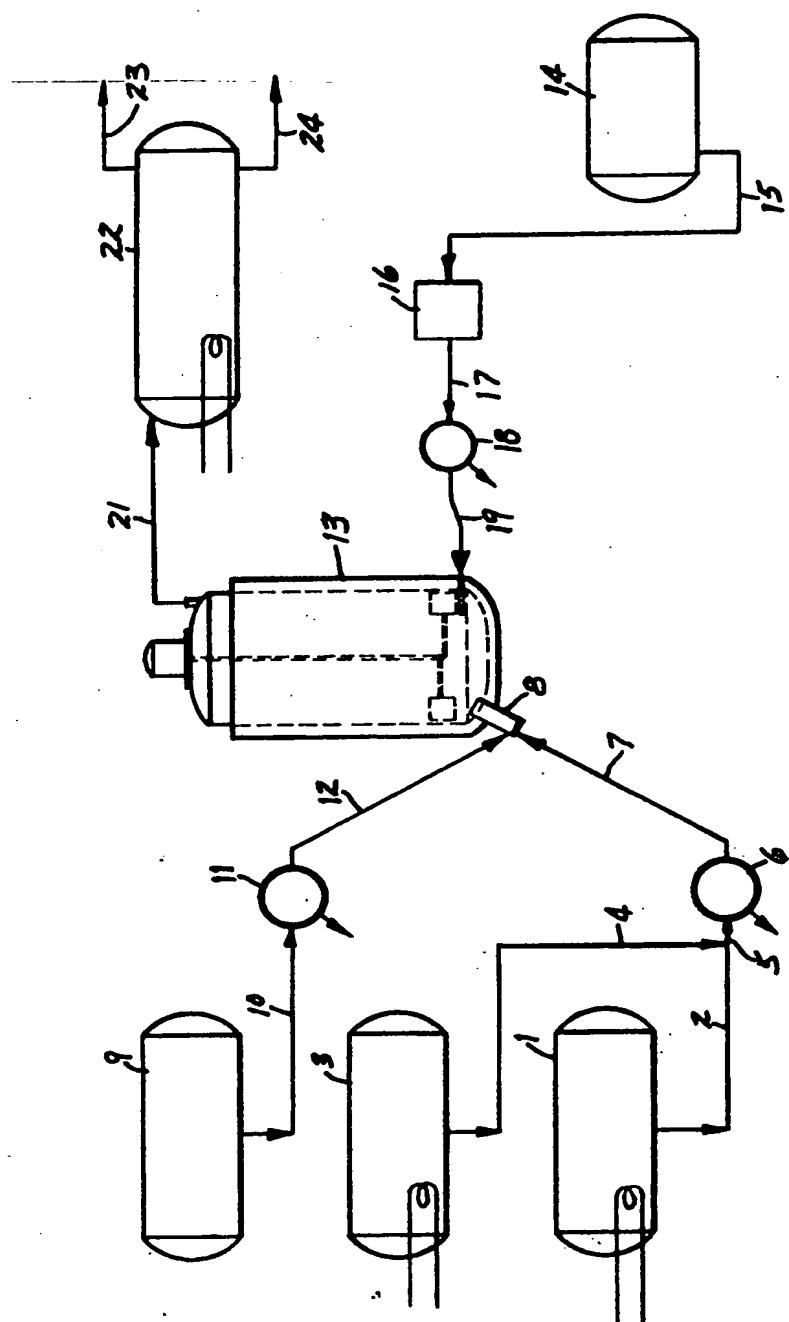
BAD ORIGINAL

12 o 19-01 14 68 445

27

O.T.: 27.2.1969

1468445



FIGUR - A

Olin Mathieson Chemical Corporation...
New York...

909809/0554

0 10250 118/1120

Dr. W. KUHL
Patentanwalt

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.